

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-024266

(43)Date of publication of application : 01.02.1991

(51)Int.Cl.

C23C 16/30
C23C 14/06
C23C 14/58
H01L 21/316

(21)Application number : 01-156538

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 19.06.1989

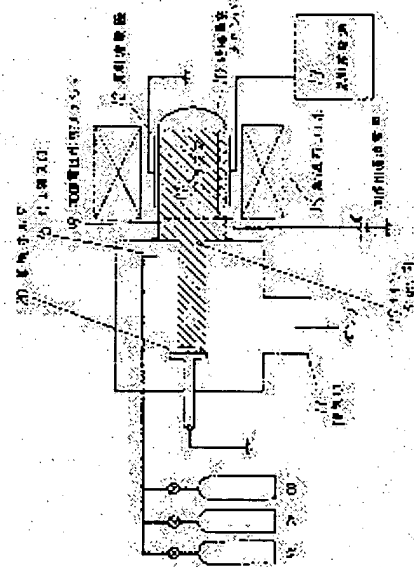
(72)Inventor : KITAGAWA MASATOSHI
YOSHIDA TETSUHISA
HIRAO TAKASHI

(54) WEAR RESISTANT THIN FILM AND PRODUCTION THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To stably produce the wear resistant thin film having high performance by forming a thin film of silicon oxynitride having uniform quality and accelerating and implanting ions contg. a carbon element to this thin film, thereby forming a structure contg. carbon near the surface.

CONSTITUTION: The inside of an insulated vacuum chamber 10 is evacuated to a vacuum and a high frequency is introduced from a high-frequency oscillator 13 via an electrode 12 into a plasma generating chamber. A magnetic field is impressed by an electromagnet 15. Gaseous raw materials (a gaseous mixture composed of CO, N₂ and O₂) is introduced from a gas introducing port 16 and the inside of the vacuum chamber 10 is kept at about 1.0Torr. The intensity of the magnetic field is so set as to satisfy the conditions to stabilize the electric discharge, by which plasma 17 of a high degree of dissociation is generated under a low pressure. This plasma 17 is regulated to + several KV by a potential regulating meshed electrode 18 and is led out via an ion leading out window 19. The ions contg. the carbon are accelerated and implanted to the surface (about 100 to 500°C) of the thin film of the silicon oxynitride which has the uniform quality and is formed on a holder 20, by which the surface of the thin film is made into the carbon-contg. structure. The thin film having the wear resistance and adhesive property in combination is formed in this way.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

⑫ 公開特許公報(A) 平3-24266

⑬ Int.Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)2月1日

C 23 C 16/30
14/06
14/58
H 01 L 21/316

B

8722-4K
8722-4K
9046-4K
6940-5F

審査請求 未請求 請求項の数 6 (全4頁)

⑮ 発明の名称 耐摩耗薄膜およびその製造方法

⑯ 特 願 平1-156538

⑰ 出 願 平1(1989)6月19日

⑱ 発 明 者 北 川 雅 俊 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
 ⑱ 発 明 者 吉 田 哲 久 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
 ⑱ 発 明 者 平 尾 孝 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
 ⑲ 出 願 人 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地
 ⑳ 代 理 人 弁理士 栗野 重孝 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

耐摩耗薄膜およびその製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 少なくとも膜の表面近傍がシリコン、炭素、酸素、窒素の4元素材料、膜の基板近傍がシリコン、酸素、窒素の3元素材料である耐摩耗薄膜であり、前記炭素元素の配位数が2～4であることを特徴とする耐摩耗薄膜。

(2) 耐摩耗薄膜を形成するに際し、薄膜形成の過程では、均質な酸化窒化シリコン薄膜を形成し、その後、少なくとも炭素元素を含むイオンを加速し前記酸化窒化シリコンに打ち込み、表面近傍を炭素を含む構造とすることを特徴とする耐摩耗薄膜の製造方法。

(3) 酸化窒化シリコン薄膜の製造における高周波、直流もしくは交流電界によるプラズマ分解による前記薄膜の堆積過程において、少なくともモノシラン等の水素化シリコンガスと亜酸化窒素(N₂O)ガスと窒素の混合ガスを用いて形成す

ること特徴とする請求項2記載の耐摩耗薄膜の製造方法。

(4) 酸化窒化シリコン薄膜の製造におけるマイクロ波の電子サイクロトロン共鳴(ECR)吸収を利用したプラズマ分解による前記薄膜の堆積過程において、少なくともモノシラン(SiH₄)やジシラン(Si₂H₆)等の水素化シリコンガスと亜酸化窒素(N₂O)ガス、もしくは水素化シリコン、亜酸化窒素と窒素の混合ガスを用いて形成すること特徴とする請求項2記載の耐摩耗薄膜の製造方法。

(5) 炭素元素を含むイオンを加速し酸化窒化シリコンに打ち込む方法として、炭素を含むガスのプラズマ分解、イオン化を行い、10kV以下の加速電圧で加速打ち込むことを特徴とする請求項2記載の耐摩耗薄膜の製造方法。

(6) 炭素元素を含むイオンを打ち込んだのち、少なくとも200℃～500℃で加熱処理を行うことを特徴とする請求項2の絶縁薄膜の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、主に電子デバイスや電子部品等に用いられる耐摩耗薄膜とその製造方法に関するものである。

従来の技術

従来、プラズマCVD法等によって酸化シリコン(SiO)、窒化シリコン(SiN)、酸化窒化シリコン(SiON)等を半導体装置の保護膜として形成する場合、SiH₄、N₂、N₂O、O₂等の原料ガスを用い堆積していた。

発明が解決しようとする課題

しかしながら、このような従来の絶縁膜では、例えば窒化シリコンの場合、原料ガスとしてモノシランと窒素ガスをを用い堆積させると良質な窒化シリコンを得ることは出来たが、膜の内部に生ずる応力が大きくクラックが発生しやすいことやストレスが大きく特性に悪影響を与えるという問題等があり、デバイスへの応用範囲が限定されていた。一方、酸化シリコンの場合は、膜そのものの硬度が低く、耐摩耗層としてイメージセンサやサーマ

ルヘッドに適用する場合硬度不足の点に大きな問題点があった。酸化窒化シリコンでは、このような問題が比較的少なく使いやすいが、電気抵抗が非常に高く、静電気で絶縁破壊を生じたり、異物が付着したりして部分摩耗の原因になったりした。このような問題を解決するために、メタン等の炭化水素等炭素を含むガスと水素化シリコンを原料ガスとし、SiCすることが試みられた。しかしながら、このような膜は、硬度は高いが、それ故、基板に対する応力が大きく、クラックの発生の問題があった。さらにこのような問題を解決するため、SiON膜とSiC膜を二層にする方法が考えられたが、それぞれの層間で同様な問題が発生し芳しくなかった。

本発明は、このような従来技術の課題を解決することを目的とする。

課題を解決するための手段

本発明は、SiONの表面層にCOやCO₂等の酸化炭素を原料ガスとしイオン化させ炭素、酸素、窒素を含むイオンを加速し打ち込み、SiCON膜

を形成することによって、表面層に高硬度層を安定に形成する。

作用

本発明は、表面付近に炭素元素をイオン化し加速打ち込み、SiCONとすることによって構造がち密でかつ内部歪の小さな優れた絶縁薄膜を形成可能とし、しかも、膜表面の性質を制御よく形成できるものである。

実施例

以下に、本発明の実施例について図面を参照しながら説明する。

第一の実施例として、本発明の製造方法を用いて本発明の耐摩耗薄膜を形成した場合の例について示す。

第1図は本発明に使用した打ち込み装置の概略図である。10が絶縁真空チャンバーで、排気孔11より真空中に排気される。電極12を通して高周波波発振器13から高周波がプラズマ発生室14へ導入される。電磁石15によりプラズマ発生室14に磁界が印加される。16はガス導入口で

CO₂、CH₄等の炭素源ガスもしくは、COとN₂、O₂、N₂O等の混合ガスが原料ガスとして導入され、例えば反応容器内の圧力を1.0mTorr程度に保つ。プラズマ発生室の磁界の強さを放電安定条件を満たすように設定することにより、低圧力で解離度の高いプラズマ17が発生する。発生したプラズマには電位規定メッシュ電極18によって電圧が+数kVに規定される。イオンはイオン引出し引出し窓19を通過して接地電位にある基板ホルダー20に達し、基板表面に炭素を含むイオンが加速され打ち込まれる。このようにしてシリコンカーバイドオキシナイトライド層が形成される。この時、例えば基板を200～500℃に加熱しておく、熱処理工程はいらない。第2図は加速電圧を一定とし、Cを含むイオンのドーズ量を変化させた時の、膜のビッカース硬度の変化を示している。第2図から判るように、Cを含むイオンドーズ量を変化させることによって硬度が調節できることが判る。もちろん加速電圧を変化させると、SiONからSiCONへと変質した層

の厚さも変化する。第3図はこの時のC元素の濃度分布の変化を示しているが、ある程度加速電圧印加しておけば最大濃度はほとんど変化していないので、ドーズ量変化のための生産性の低下は無い。

第4図に同じく加速電圧を一定とし、単結晶シリコン基板上に形成したSiON膜にドーズ量を変化させ打ち込みSiON化させた時の、膜中の内部応力の変化を示している。第4図から判るように、ドーズ量を変化させても応力は変わらず非常に小さくできる。本実施例では基板を200～500℃としたが、基板温度が室温でもこの工程の後、200～500℃の温度で加熱処理を行っても同様の効果が得られる。

本実施例は高周波プラズマ法を用いた場合について述べたが、いわゆる一般的なイオン注入法において低加速の注入を行えばほぼ同様の効果が得られる。但し、一般のイオン注入装置ではそのような低加速電圧では安定にイオンビームが取り出せないで、工夫の必要があることは言うまでもない。

発明の効果

本発明は、組成の変化が比較的にスムーズに連続的に変化するため、応力が非常に小さな膜を得ることができ、耐摩耗性と密着性を備え持った高性能な耐摩耗薄膜を得ることができる。

4. 図面の簡単な説明

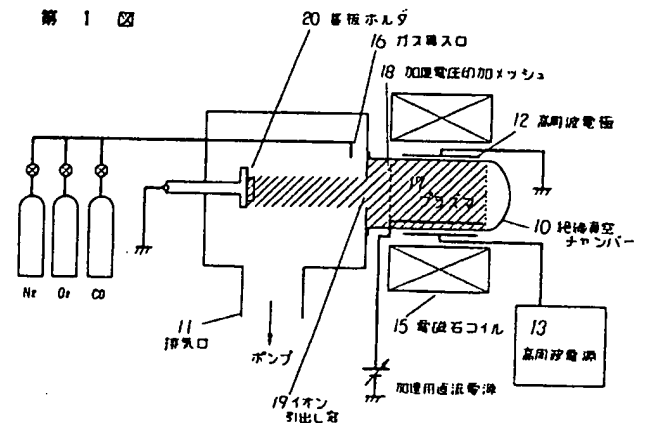
第1図は本発明の耐摩耗薄膜の製造方法にかかる一実施例に使用されたイオン打ち込み用装置の概略を示す断面図。第2図は同実施例におけるイオンドーズ量を変化させた時の、ビッカース硬度の変化を示す図。第3図は同実施例における加速電圧を変化させた時の、炭素濃度分布の変化を示す図。第4図は同実施例におけるマイクロ波電力を変化させ堆積させた時の、膜中の内部応力の変化を示す図である。

10・・・絶縁真空チャンバー、11・・・排気孔、12・・・高周波電極、13・・・高周波発振器、14・・・プラズマ発生室、15・・・電磁石、16・・・ガス導入口、17・・・プラズマ、18・・・加速電圧印加メッシュ、19・・・イオン引出し窓、20・・・基板ホルダ

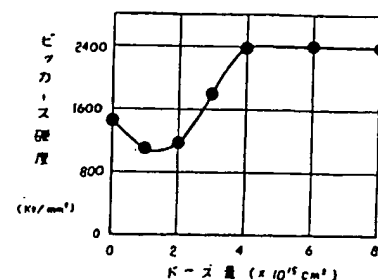
ホルダー。

代理人の氏名 弁理士 栗野重孝 ほか1名

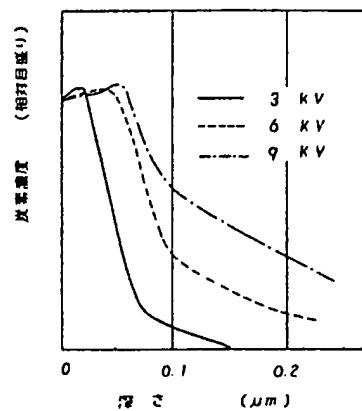
第1図



第2図



第 3 図



第 4 図

